

⑯

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Int. Cl. 2:

C 07 C 103/737

C 07 C 102/00

A 01 N 9/20

DE 29 21 002 A 1

⑯

## Offenlegungsschrift

29 21 002

⑯

Aktenzeichen:

P 29 21 002.4

⑯

Anmeldetag:

23. 5. 79

⑯

Offenlegungstag:

29. 11. 79

⑯

Unionspriorität:

⑯ ⑯ ⑯

25. 5. 78 Japan P 62586-78

⑯

Bezeichnung:

Cyclohexen-1,2-dicarbonsäurediamide, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Unkräutern

⑯

Anmelder:

Mitsubishi Chemical Industries, Ltd., Tokio

⑯

Vertreter:

Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat.; Vossius, D., Dipl.-Chem.; Hiltl, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Tauchner, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Heunemann, D., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑯

Erfinder:

Wakabayashi, Osamu, Kawasaki; Matsuya, Kuni, Zama; Kanagawa; Ohta, Hiroki, Machida, Tokio; Jikihara, Tetsuo; Suzuki, Seiichi; Yokohama, Kanagawa (Japan)

DE 29 21 002 A 1

VOSSIUS · VOSSIUS · HILTL · TAUCHNER · HEUNEMANN  
PATENTANWÄLTE

SIEBERTSTRASSE 4 · 8000 MÜNCHEN 86 · PHONE: (089) 474075  
CABLE: BENZOLPATENT MÜNCHEN · TELEX 5-29453 VOPAT D

2921002

5 u.Z.: P 189 (Vo/H)

23. Mai 1979

Case: 2333

MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

Tokyo, Japan

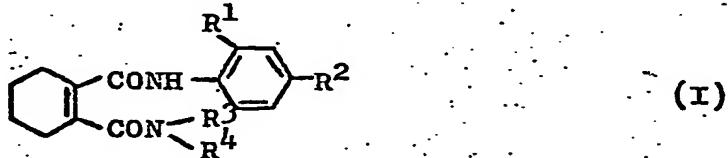
10 "Cyclohexen-1,2-dicarbonsäurediamide, Verfahren zu ihrer  
Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Un-  
kräutern"

Priorität: 25. Mai 1978, Japan, Nr. 62586/1978

15

P a t e n t a n s p r ü c h e

20 1. Cyclohexen-1,2-dicarbonsäurediamide der allgemeinen For-  
mel I

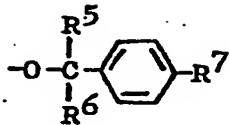


25 in der R<sup>1</sup> ein Wasserstoff- oder Fluoratom darstellt,  
R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff-  
atome, niedere Alkylreste, niedere Alkenylreste, Cyclo-  
alkylreste, Aralkylreste, Aminogruppen, Alkylaminogrup-  
pen, Dialkylaminogruppen, niedere Alkoxyreste, niedere  
30 Alkenyloxyreste, niedere Alkoxycarbonylamino- oder nie-  
dere Alkoxycarbonylmethylgruppen bedeuten oder R<sup>3</sup> und  
R<sup>4</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden  
sind, einen 5- oder 6gliedrigen gesättigten hydrocycli-  
schen Rest bilden, der noch ein Sauerstoffatom im Ring  
35 enthalten kann, R<sup>2</sup> ein Halogenatom oder eine Gruppe der  
allgemeinen Formel

909848/0868

2921002

1



5 darstellt, wobei R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoffatome oder Methylgruppen bedeuten und R<sup>7</sup> ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder einen niederen Alkylrest darstellt.

10 2. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I, in der R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom, R<sup>2</sup> ein Chlor- oder Bromatom, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, die gleich oder verschieden sind, Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

15

3. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I, in der R<sup>1</sup> ein Fluoratom, R<sup>2</sup> ein Chlor- oder Bromatom und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, die gleich oder verschieden sind, Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

20

4. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I, in der R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom, R<sup>2</sup> eine Gruppe der allgemeinen Formel -OCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R<sup>7</sup> |

25

wobei R<sup>7</sup> ein Chloratom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

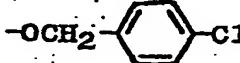
30

5. Verbindungen nach Anspruch 1 und 2 der allgemeinen Formel I, in der R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom, R<sup>2</sup> ein Chloratom und entweder R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und der andere Rest ein Wasserstoffatom bedeuten.

35

909848/0868

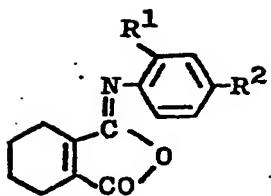
2921002

- 1    6. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I,  
in der R<sup>1</sup> ein Wasserstoff- oder Fluoratom, R<sup>2</sup> ein Chlor-  
oder Bromatom, einer der Reste R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> eine Allyl-,  
Allyloxy-, Alkoxycarbonylmethylgruppe mit 3 bis 4 Koh-  
lenstoffatomen, eine Dialkylaminogruppe mit 2 bis 4 Koh-  
lenstoffatomen oder eine Alkoxycarbonylaminogruppe mit  
2 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten.
- 5    7. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I,  
in der R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom, R<sup>2</sup> die Gruppe der Formel  
 und einer der Reste R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> ein Was-  
serstoffatom und der andere eine Allylgruppe bedeuten.
- 10    8. N-(4-Chlorphenyl)-cyclohexen-1,2-dicarbonsäurediamid.
- 15    9. N-(4-Chlorphenyl)-N'-äthyl-cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-  
diamid.
- 20    10. N-(4-Chlorphenyl)-N'-äthoxycarbonylmethyl-cyclohexen-  
1,2-dicarbonsäurediamid.
- 25    11. N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-  
diamid.
- 30    12. N-(2-Fluor-4-chlorphenyl)-N'-n-butyl-cyclohexen-1,2-  
dicarbonsäurediamid.
- 35    13. N-(2-Fluor-4-bromphenyl)-N'-methyl-cyclohexen-1,2-dicarbon-  
säurediamid.
14. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß man entweder  
a) eine Verbindung der allgemeinen Formel II

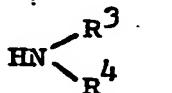
909848/0868

2921002

(II)

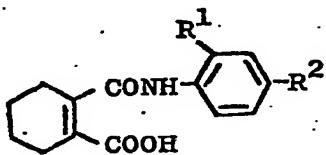


5 in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit einem Amin der allgemeinen Formel III



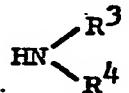
(III)

10 10 in der R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, zur Umsetzung bringt oder  
b) eine Verbindung der allgemeinen Formel IV



(IV)

20 20 in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, zunächst mit einem Chlorameisensäureester umgesetzt und anschließend die erhaltene Verbindung mit einem Amin der allgemeinen Formel III



(III)

25 25 in der R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, zur Umsetzung bringt.

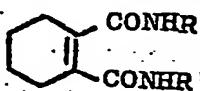
30 15. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1 bis 13 zur Bekämpfung von Unkräutern.

35

909848/0868

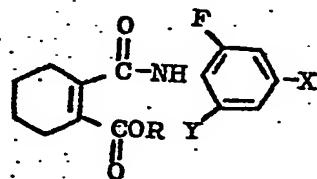
1 Bestimmte Derivate der Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure mit  
herbizider Wirkung sind bereits bekannt. So sind in der  
japanischen Offenlegungsschrift 96722/1973 Cyclohexen-1,2-  
dicarbonsäurediamide der allgemeinen Formel

5



10 beschrieben, in der R und R' gegebenenfalls durch Halogen-  
atome, niedere Alkylreste, Halogenalkylreste, niedere Alk-  
oxyreste, niedere Alkylthioreste, Hydroxylgruppen oder  
Acylreste substituierte Phenylgruppen bedeuten. In der  
US-PS 4 003 926 sind Verbindungen der allgemeinen Formel

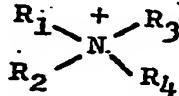
15



20

beschrieben, in der X ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom dar-  
stellt, Y ein Wasserstoff- oder Fluoratom bedeutet, mit  
der Maßgabe, daß X ein Fluoratom darstellt, wenn Y ein  
Fluoratom bedeutet, R ein Wasserstoffatom oder ein Lithium-,  
Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesium-, Zink-, Mangan-  
oder Bariumkation oder ein Kation der allgemeinen Formel

25



30

darstellt, wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleich oder verschieden  
sind und Wasserstoffatome, Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlen-  
stoffatomen oder Hydroxyalkylreste mit 2 bis 4 Kohlenstoff-  
atomen bedeuten und R<sub>4</sub> ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest  
mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe oder eine  
Gruppe der allgemeinen Formel NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub> darstellt, wobei R<sub>5</sub>  
ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Koh-  
lenstoffatomen bedeutet und R<sub>6</sub> ein Wasserstoffatom oder  
einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

35

2921002

- 1 In der japanischen Auslegeschrift 25191/1967 und der japanischen Offenlegungsschrift 44425/1973 sind  $\Delta^1$ -Tetrahydrophthalaminsäuren der allgemeinen Formel

5



beschrieben, in der X ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen niederen Alkylrest, einen niederen Alkoxyrest, eine Nitro-, Isothiocyanato- oder Trifluormethylgruppe bedeutet.

10 Für diese Verbindung ist eine herbizide oder pflanzenwuchsregelnde Wirkung angegeben.

Es gibt zwar zahlreiche herbizidwirkende Verbindungen, doch läßt sich unerwünschtes Pflanzenwachstum mit diesen Verbindungen nicht vollständig unterdrücken, so daß Nutzpflanzen durch das Aufkommen unerwünschter Unkräuter in ihrer Entwicklung geschädigt werden. Es besteht daher ein Bedarf für herbizidwirkende Verbindungen, mit denen unerwünschte Pflanzen bekämpft werden können, ohne Nutzpflanzen zu schädigen.

20

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, neue Cyclohexen-1,2-dicarbonsäurediamide zu schaffen, die sich durch eine selektive herbizide Wirkung auszeichnen. Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst. Die Erfindung betrifft somit den in den Patentansprüchen gekennzeichneten Gegenstand.

Die Halogenatome R<sup>2</sup> und R<sup>7</sup> bedeuten vorzugsweise Fluor-, Chlor- oder Bromatome. Als niedere Alkylreste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> kommen Reste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in Frage. Spezielle Beispiele sind die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Iso-propyl-, Butyl-, sek.-Butyl- und Isobutylgruppe. Als Alkenylreste kommen Reste mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen in Frage. Bevorzugt ist die Allyl- und Butenylgruppe. Spezielle Beispiele für die Cycloalkylreste sind Reste mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen, wie die Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Cycloheptylgruppe. Spezielle Beispiele für Aralkylreste sind Reste mit 7 oder 8 Kohlenstoffatomen, wie

L

909848/0868

ORIGINAL INSPECTED

2921002

1 die Benzyl- und Phenäthylgruppe. Als Alkylamino- und  
Dialkylaminoreste kommen Aminogruppen in Frage, die durch  
ein bzw. zwei Alkylreste mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-  
atomen substituiert sind. Als Alkenyloxyreste kommen Reste  
5 mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen in Frage. Bevorzugt ist die  
Allyloxygruppe. Die Alkoxycarbonylaminogruppe kann 2 bis 4  
Kohlenstoffatome enthalten. Spezielle Beispiele sind die  
Methoxycarbonylamino-, Äthoxycarbonylamino- und Propoxy-  
10 carbonylaminogruppe. Die Alkoxycarbonylmethylgruppe kann  
3 bis 5 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten. Spezielle  
Beispiele sind die Methoxycarbonylmethyl- und Äthoxycarbo-  
naylmethylgruppe.

15 Spezielle Beispiele für 5- und 6gliedrige heterocyclische  
gesättigte Reste  $\text{NR}^3\text{R}^4$  sind die Pyrrolidino-, Piperi-  
dino- und Morpholinogruppe. Der Alkylrest  $\text{R}^7$  kann ein Rest  
mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sein.

20 Aufgrund ihrer höheren herbiziden Wirkung und ihrer leich-  
teren Herstellbarkeit sind Verbindungen der allgemeinen  
Formel I bevorzugt, in der  $\text{R}^1$  ein Wasserstoff- oder Fluor-  
atom,  $\text{R}^2$  ein Chlor- oder Bromatom oder eine Gruppe der all-  
gemeinen Formel  $-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}^7$  darstellt,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  gleich  
25 oder verschieden sind und Wasserstoffatome, Alkylreste mit  
1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Aminogruppen, Allyl-, Allyloxy-,  
Alkoxycarbonylmethylgruppen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen,  
Dialkylaminogruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alk-  
oxycarbonylaminogruppen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen im  
30 Alkylteil bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen For-  
35 mel I, in der  $\text{R}^1$  ein Wasserstoff- oder Fluoratom und  $\text{R}^2$   
ein Chlor- oder Bromatom darstellt. Einer der Reste  $\text{R}^3$   
oder  $\text{R}^4$  ist ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1  
bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Äthoxycarbonylmethyl-  
gruppe und der andere Rest ein Wasserstoffatom.

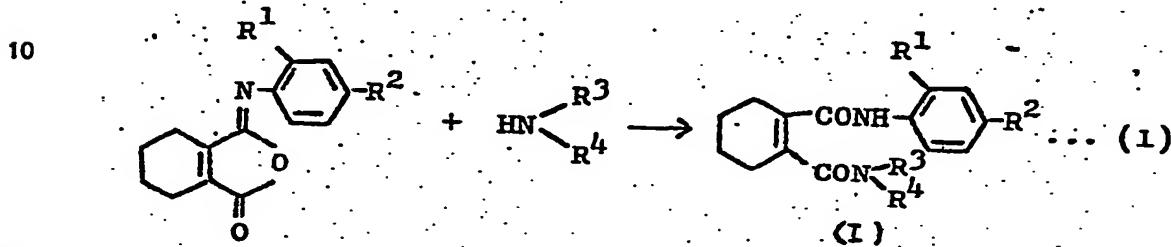
909848 / 0868

2921002

- 1 Die Verbindungen der Erfindung können auf verschiedene Weise hergestellt werden.

Weg A

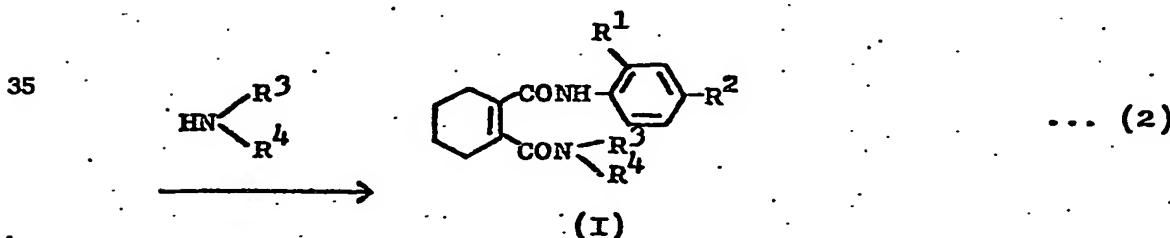
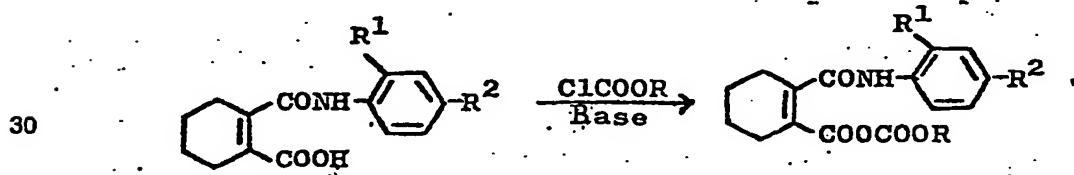
- 5 Tetrahydrophthalisoimide werden mit Aminen in einem Lösungsmittel bei Temperaturen von -80 bis 50°C, vorzugsweise von -40 bis 30°C nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> haben die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung.

Weg B

- 20 Eine Tetrahydronphthalamidsäure wird mit einem Chlorameisensäureester in einem Lösungsmittel in Gegenwart einer Base bei Temperaturen von -80 bis 50°C, vorzugsweise -40 bis 30°C umgesetzt. Das erhaltene Zwischenprodukt wird sodann mit einem Amin in einem Lösungsmittel bei Temperaturen von 25 -80 bis 50°C, vorzugsweise -40 bis 30°C umgesetzt. Diese Umsetzung wird durch folgendes Reaktionsschema erläutert:



909848/0868

ORIGINAL INSPECTED

2921002

- 1 R bedeutet einen niederen Alkylrest, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> ha-  
ben die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung.

5 Beispiele für verwendbare Lösungsmittel in den vorstehend  
beschriebenen Umsetzungen sind Äther, wie Diäthyläther und  
Diisopropyläther, cyclische Äther, wie Tetrahydrofuran und  
Dioxan, Ester, wie Äthylacetat und Methylacetat, Ketone,  
wie Aceton und Methyläthylketon, aprotische polare Lösungs-  
mittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, Alkoho-  
le, wie Methanol und Äthanol, sowie Wasser.

10 Beispiele für verwendbare Chlorameisensäureester sind der  
Chlorameisensäuremethyl- und -äthylester. Beispiele für ver-  
wendbare Basen im Weg B sind organische Basen, wie Tri-  
äthylamin, N,N-Diäthylanilin, Pyridin, N-Methylmorpholin  
und N-Methylpiperidin, sowie anorganische Basen, wie Na-  
triumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcar-  
bonat, Bariumhydroxid und Calciumhydroxid.

15 20 Die Umsetzungen sind im allgemeinen innerhalb 24 Stunden  
beendet. Die Reaktionszeit hängt von den Reaktionsbedingun-  
gen, wie der Temperatur, den Ausgangsmaterialien und den  
Reagenzien ab.

25 Nach beendeter Umsetzung können die erhaltenen Cyclohexen-  
1,2-dicarbonsäurediamide durch Chromatographie gereinigt  
werden.

30 Die Beispiele erläutern die Herstellung von Verbindungen  
der Erfindung.

#### B e i s p i e l 1

35 Eine Lösung von 2,80 g N-(4-Chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-  
phthalamsäure und 1,01 g Triäthylamin in 16 ml Tetrahydro-  
furan wird bei 0°C unter Rühren mit 1,10 g Chlorameisen-  
säureäthylester versetzt. Nach 10 Minuten wird das aus-

2921002

- 1 kristallisierte Triäthylamin-hydrochlorid abfiltriert. Das  
Filtrat wird bei 0°C mit einer Lösung von 0,99 g Cyclohexyl-  
amin in 4 ml Tetrahydrofuran versetzt und 15 bis 18 Stunden  
stehengelassen. Die entstandenen Kristalle werden abfil-  
5 triert und sodann mit Wasser und Tetrahydrofuran gewaschen.  
Es werden 1,73 g N-(4-Chlorphenyl)-N'-cyclohexyl-cyclohexen-  
1,2-dicarbonsäurediamid erhalten. Die Verbindung ist in Ta-  
belle I als Verbindung Nr. 6 aufgeführt. In ähnlicher Weise  
wird die Verbindung Nr. 2 von Tabelle I erhalten. Die  
10 Schmelzpunkte und die Werte für die Elementaranalysen der  
Verbindungen sind ebenfalls in Tabelle I angegeben.

B e i s p i e l 2

- 15 In eine Lösung von 1 g N-(4-Chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahy-  
drophthalisoimid in 20 ml Diäthyläther wird bei Raumtempe-  
ratur gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Die entstandene  
weiße Fällung wird abfiltriert und mit Diäthyläther gewa-  
schen. Es werden 1,02 g N-(4-Chlorphenyl)-cyclohexen-1,2-  
dicarbonsäurediamid erhalten. Die Verbindung ist in Tabel-  
20 le I unter Nr. 1 angegeben.

In ähnlicher Weise werden die Verbindungen Nr. 10, 17 und  
20 hergestellt.

25

B e i s p i e l 3

- 30 Eine Lösung von 5,23 g N-(4-Chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-  
phthalisoimid in 80 ml Diäthyläther wird bei Raumtemperatur  
unter Rühren mit 1,55 g einer 70prozentigen wäßrigen Äthyl-  
aminlösung versetzt. Nach 20 Minuten werden die entstan-  
denen weißen Kristalle abfiltriert und mit Diäthyläther ge-  
waschen. Es werden 5,50 g N-(4-Chlorphenyl)-N'-äthyl-cyclo-  
hexen-1,2-dicarbonsäurediamid erhalten. Die Verbindung ist  
in Tabelle I unter Nr. 2 aufgeführt.

35

In ähnlicher Weise werden die Verbindungen Nr. 3, 4, 5, 7,  
8, 9, 11 bis 16, 22, 23, 25, 26, 27, 29 bis 36 hergestellt.

2921002

1 B e i s p i e l 4

5 Eine Lösung von 3,67 g N-(4-Chlorbenzyloxy)-phenyl-  
3,4,5,6-tetrahydروphthalisoimid in 40 ml Tetrahydrofuran  
wird bei Raumtemperatur unter Röhren langsam mit 28pro-  
zentiger wäßriger Ammoniaklösung versetzt. Nach einigen  
10 Minuten werden die entstandenen weißen Kristalle abfil-  
triert und mit Diäethyläther gewaschen. Es werden 2,50 g  
N-(4-Chlorbenzyloxy)-phenyl-cyclohexen-1,2-dicarbon-  
säurediamid erhalten. Die Verbindung ist in Tabelle I  
unter Nr. 24 aufgeführt.

In ähnlicher Weise wird die Verbindung Nr. 19 hergestellt.

15 B e i s p i e l 5

20 Eine Suspension von 3,51 g N-(4-Methylbenzyloxy)-phenyl-  
3,4,5,6-tetrahydروphthalisoimid in 50 ml Diäethyläther wird  
unter Röhren mit 1,3 g Piperidin versetzt. Sodann wird das  
Gemisch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierauf wer-  
den die entstandenen Kristalle abfiltriert und mit Diäethyl-  
äther gewaschen. Es werden 4,17 g der in Tabelle I unter  
Nr. 21 angegebenen Verbindung erhalten.

25 In ähnlicher Weise werden die Verbindungen Nr. 18 und 28  
hergestellt.

30 Die Schmelzpunkte und die Werte für die Elementaranalysen  
der vorstehend aufgeführten Verbindungen sind in Tabelle I  
angegeben.

35 In Tabelle I sind die berechneten Werte für die Elementar-  
analyse in der oberen Reihe und die gefundenen Werte in  
der unteren Reihe angegeben.

35 Die Struktur der Verbindungen wird durch das IR-Absorp-  
tionsspektrum und das NMR-Spektrum bestätigt.

2921002

5

10

15

20

25

30

35

Tabelle I

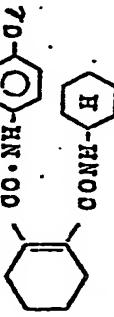
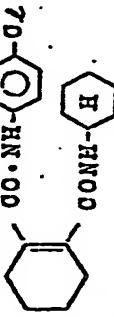
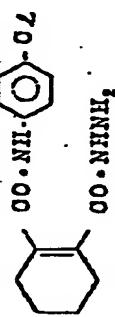
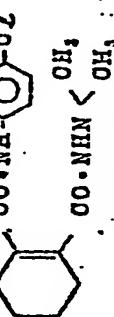
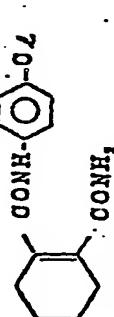
Verbindung Bindung	Strukturformel	T <sub>m</sub> , °C	Elementaranalyse			
			O (%)	H (%)	N (%)	O/L (%)
1		183 und 186	60.33	5.42	10.05	12.72
			60.08	5.59	9.94	12.40
2		202 ~ 204	62.64	6.24	9.13	11.56
			62.60	6.39	8.96	11.45
3		160 ~ 163	63.64	6.60	8.73	11.05
			63.51	6.74	8.69	10.99
4		212 ~ 214	63.64	6.60	8.73	11.05
			63.73	6.69	8.68	11.13
5		192 und 193	63.73	6.09	8.76	11.08

909848/0868

ORIGINAL INSPECTED

2921002

10  
15  
20  
25  
30  
35

Verbindungsnummer	Strukturformel	F., °C	Elementaranalyse			
			O (%)	H (%)	N (%)	O₂ (%)
6		238.5 ~ 240	66.56	6.96	7.76	9.82
			66.56	7.10	7.91	9.64
7		161 ~ 162.5	59.26	5.80	7.68	9.72
			59.12	5.97	7.69	9.61
8		96 ~ 98	57.24	5.49	14.37	12.07
			56.80	5.71	14.33	11.88
9		172 ~ 173	59.72	6.26	13.06	11.03
			59.79	6.41	13.10	10.88
10		167.5 ~ 169	56.67	4.76	9.44	11.95
			56.39	4.91	9.48	11.68

909848 / 0868

ORIGINAL INSPECTED

2921002

10  
15  
20  
25  
30  
35

Verbindung	Strukturformel	Elementaranalyse					%%Br (%)
		F., °C	O (%)	H (%)	N (%)	O₂ (%)	
1.1		180 ~ 181	61.27	6.29	7.94	10.05	
	CO-NH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -O-		61.23	6.31	7.91	9.88	
1.2		119 ~ 121	53.20	4.99	10.95	9.24	
	CO-NH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -O-		52.96	4.87	11.06	9.16	
1.3		191 ~ 192	50.72	4.54	7.89	2.2.50	
	CO-NH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -O-		50.69	4.57	7.80	2.2.37	
1.4		179 ~ 180	54.41	5.58	7.05	20.12	
	CO-NH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -O-		54.46	5.58	7.03	19.98	
1.5		143.5 ~ 144.5	51.40	4.57	7.05	20.12	
	CO-NH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -O-		51.25	4.48	6.88	20.06	

909848 / 0868

ORIGINAL INSPECTED

2921002

Ver- bin- dung	Strukturformel	F., °C	Elementaranalyse			
			O (%)	H (%)	N (%)	O (%)
16		192 ~ 193	72.50	6.64	7.69	
			72.45	6.59	7.72	
17		125 ~ 126	72.99	6.93	7.40	
			72.76	6.85	7.29	
18		143 ~ 145	71.41	6.71	6.66	
			71.58	6.58	6.50	
19		211 ~ 211.5	72.50	6.64	7.69	
			72.25	6.57	7.49	
20		127 ~ 128	73.44	7.19	7.14	
			73.40	7.21	7.07	

909848 / 0868

ORIGINAL INSPECTED

2921002

Verbindung	Strukturformel	F.°, °C.	Elementaranalyse			
			O (%)	H (%)	N (%)	O₂ (%)
21		153 ~ 154	74.97	7.46	6.48	
22		178 ~ 180	74.25	7.67	6.66	
23		197 ~ 198	74.23	7.69	6.62	
24		196 ~ 197	65.53	5.50	7.26	9.21
25		216 ~ 218	65.29	5.43	7.10	8.14
			69.01	5.06	7.32	9.26
			68.88	6.11	7.27	9.20

909848 / 0868

ORIGINAL INSPECTED

Verbindungsnummer	Strukturformel	F., °C	Elementaranalysen				D (%)
			N (%)	H (%)	N (%)	O (%)	
26		210 ~ 211	67.51	6.37	6.56	8.31	
27		185 ~ 186	67.50	6.36	6.51	8.27	
28		205 ~ 207	69.44	6.69	6.00	7.59	
29		127 ~ 129	63.07	5.55	10.51	8.87	
30		178.5 ~ 179.5	72.99	6.93	7.40		
			73.02	6.99	7.43		

909848 / 0868

ORIGINAL INSPECTED

2921002

Ver- gütung	Strukturformel	F., °C	Elementaranalyse			
			C (%)	H (%)	N (%)	O₂ (%)
31	 <chem>O=C1C(O)=CC(O)=CC(=O)N2C(=O)N(C(=O)O)C=C2C1</chem>	150 ~ 151,5	73,44	7,19	7,14	
32	 <chem>O=C1C(O)=CC(O)=CC(=O)N2C(=O)N(C(=O)O)C=C2C1</chem>	174	73,26	7,13	7,07	
33	 <chem>O=C1C(O)=CC(O)=CC(=O)N2C(=O)N(C(=O)O)C=C2C1</chem>	179,5 ~ 180	67,47	6,29	6,66	8,25
34	 <chem>O=C1C(O)=CC(O)=CC(=O)N2C(=O)N(C(=O)O)C=C2C1</chem>	155 ~ 157	68,63	6,87	6,16	7,79
			68,40	6,74	6,07	7,52

909848 / 0868

ORIGINAL INSPECTED

2921002

Ver- bin- dung	Strukturformel	Elementaranalyse			
		C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
35	 $\text{OONH-C}_6\text{H}_4-\text{OH-C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-$	71.23	5.98	5.73	7.25
36	 $\text{OONH-C}_6\text{H}_4-\text{OH-C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{CH}_3$ $\text{OONH-OH}_2\text{OH=CH}_2$	71.47	5.92	5.56	7.18

909848 / 0868

ORIGINAL INSPECTED

2921002

- 1 Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind wertvolle Herbizide, die sich zur Bekämpfung von Unkräutern im Nutzpflanzenbestand eignen. Zu diesem Zweck können die Verbindungen der Erfindung unmittelbar eingesetzt werden. Im allgemeinen werden sie jedoch zu herbiziden Mitteln konfektioniert, beispielsweise Emulsionen, Stäubemitteln, benetzbaren Pulvern oder Granulaten. Zur Herstellung dieser Mittel werden inerte flüssige oder feste Trägerstoffe oder Verdünnungsmittel, gegebenenfalls grenzflächenaktive Verbindungen und andere Hilfsstoffe verwendet. Ferner können die Verbindungen der Erfindung zusammen mit anderen Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Nematoziden, Düngemitteln, Synergisten, anderen Herbiziden oder Pflanzenwuchsreglern eingesetzt werden.
- 15 Beispiele für verwendbare flüssige Trägerstoffe sind verschiedene Lösungsmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe, wie Kerosin, Benzol und Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol und Dichloräthylen, niedere aliphatische Alkohole, wie Äthanol, und Ketone, wie Aceton. Beispiele für 20 verwendbare feste Trägerstoffe sind Bentonit, Kaolin, Ton, Talkum, aktivierter Ton, Diatomeenerde, Quarzsand und Calciumcarbonat.
- Beispiele für verwendbare grenzflächenaktive Verbindungen
- 25 (Tenside) sind Alkylbenzolsulfonate, Ligninsulfonate, Schwerfäsäureester höherer Alkohole oder aliphatische Ester von Polyglykolen, Polyoxyäthylensorbitanester, Dialkylsulfobernsteinsäureester und Alkyltrimethylammoniumchloride.
- 30 Die Aufwandmenge der Verbindungen der Erfindung hängt von der gewünschten herbiziden Wirkung ab. Im allgemeinen werden die Verbindungen in einer Menge von 5 bis 40 g pro 100 m<sup>2</sup> eingesetzt. Aus den nachstehenden Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß herbizide Mittel der Erfindung eine ausgezeichnete 35 Wirkung bei der Blattbehandlung oder Bodenbehandlung gegen Gräser und breitblättrige Unkräuter von der Zeit der Keimung

2921002

- 1 bis zum fortgeschrittenen Wachstum zeigen. Mit den herbiziden Mitteln der Erfindung können junge Unkräuter vernichtet werden, da sie von den Knospen der jungen Pflanzen resorbiert werden. Die herbiziden Mittel der Erfindung zeigen  
5 auch eine erheblich verlängerte Wirkung. Schließlich besitzen die herbiziden Mittel der Erfindung eine geringe Phyto-toxizität gegenüber Reispflanzen unter submersen Bedingungen. Sie können auch auf Reispflanzen aufgebracht werden, die um-  
gepflanzt werden.

10

- Rezepturen zur Herstellung von herbiziden Mitteln und die herbiziden Wirkungen sind nachstehend angegeben. Die Nummer der verwendeten Verbindung entspricht der in Tabelle I aufgeführten Nummer. Teile und Prozentangaben beziehen sich auf  
15 das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

#### Herstellung einer Emulsion

- 20 30 Teile der Verbindung Nr. 1 werden in einem Gemisch von 35 Teilen Xylol und 30 Teilen Dimethylformamid gelöst. Die Lösung wird mit 5 Teilen Polyoxyäthylennaphthyläthersulfonat versetzt. Es wird eine Emulsion mit 30% Wirkstoff erhalten.

#### Herstellung eines benetzbaren Pulvers

- 25 50 Teile der Verbindung Nr. 1, 10 Teile Diatomeenerde, 35 Teile Kaolin und 5 Teile Natriumdodecylbenzolsulfonat werden gleichmäßig miteinander vermischt und vermahlen. Es wird ein benetzbares Pulver mit 50% Wirkstoffgehalt erhalten.

#### Herstellung eines Granulats

- 30 Ein Gemisch von 5 Teilen der Verbindung Nr. 1, sowie 27 Teilen Diatomeenerde, 66 Teilen Bentonit und 2 Teilen einer grenzflächenaktiven Verbindung (Aerol CT-1) wird mit Wasser verknetet und granuliert. Das erhaltene Granulat wird 2 Stunden bei 60°C getrocknet. Es wird ein Granulat mit 5% Wirkstoffgehalt erhalten.  
35

2921002

- 1 Versuch 1; Anwendung als Bodenherbizid  
Reis, Sojabohnen und Mais werden in einer Tiefe von 2 bis 3 cm in Blumentöpfen aus Kunststoff ausgesät. Die Erde ist vorher mit Düngemittel versetzt worden. Ferner werden auf die  
5 Oberfläche der Erde Samen von Bluthirse und Burzelkraut ausgesät. Sodann wird eine wässrige Verdünnung eines herbiziden Mittels in Form eines benetzbaren Pulvers über die Bodenoberfläche mit einer Spritzpistole in einer Anwendungsmenge von 10 g, 20 g und 30 g pro 100 m<sup>2</sup> aufgesprüht. Zum Vergleich  
10 wird der Versuch mit dem bekannten Herbizid 3-(3',4'-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff (DCMU) wiederholt. 25 Tage nach dem Spritzen werden die herbizide Wirkung gegenüber den Unkräutern und die Phytotoxizität gegenüber den Nutzpflanzen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

15

Die Bewertung der herbiziden Aktivität und Phytotoxizität erfolgt folgendermaßen:

Herbizide Aktivität

	Bewertungszahl	A*
20	0	0 bis 10
	1	11 bis 30
	2	31 bis 50
	3	51 bis 70
	4	71 bis 95
25	5	96 bis 100

$$*A (\%) = \left( \frac{\text{Frischgewicht der Unkräuter in der behandelten Fläche}}{\text{Frischgewicht der Unkräuter in der unbehandelten Fläche}} \right) \times 100$$

30

Phytotoxizität

	Bewertungszahl	Phytotoxizität
35	0	keine Spur
	1	Spur
	2	gering
	3	mäßig
	4	stark
	5	vollständig

2921002

Tabelle II

Verbin- dung Nr.	Aufwand- menge, g/100 m <sup>2</sup>	Herbizide Aktivität	Phytotoxizität		
			Reis	Sojabohne	Mais
1	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
2	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
3	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
4	10	4	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
5	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
6	10	1	0	0	0
	20	3	0	0	0
	30	5	0	0	0
7	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
8	10	4	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
9	10	4	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0

909848 / 0868

ORIGINAL INSPECTED

Verbin- dung Nr.	Aufwand- menge, g/100 m <sup>2</sup>	Herbizide Aktivität	Phytotoxizität		
			Reis	Sojabohne	Mais
10	10	5	0	0	0
	20	5	1	0	0
	30	5	1	0	0
11	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	1	0	0
12	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	1	0	0
13	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
14	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	1	0	0
15	10	5	0	0	0
	20	5	0	0	0
	30	5	0	0	0
24	10	2	0	0	0
	20	4	0	0	0
	30	5	0	0	0
25	10	2	0	0	0
	20	4	0	0	0
	30	4	0	0	0
DCMU	10	4	0	0	0
	20	5	1	1	0
	30	5	3	2	1
unbehan- delt	-	0	0	0	0

909846/0868

ORIGINAL INSPECTED

1 Versuch 2; Anwendung im Reisfeld  
In  $1/50 \text{ m}^2$  Blumentöpfen, die mit Reisfelderde gefüllt sind,  
werden die Samen von Hühnerhirse, Rotala indica und See-  
simse (Scirpus juncoides) ausgesät. Ferner werden Reis-  
5 pflänzchen im 2,7 Blattstadium eingepflanzt. Die Wasser-  
tiefe im Blumentopf wird auf 3 cm eingestellt. Nach 3 Ta-  
gen wird eine wäffrige Verdünnung eines benetzbaren Pulvers  
10 der Erfindung gleichmäßig auf die Oberfläche des Wassers in  
einer Aufwandmenge von 10 g, 20 g und 30 g pro  $100 \text{ m}^2$  auf-  
gebracht. 25 Tage nach dem Spritzen wird die herbizide Ak-  
tivität und Phytotoxizität bestimmt.

Zum Vergleich wird der Versuch mit dem bekannten Herbizid  
2,4,6-Trichlorphenyl-4'-nitrophenyläther (CNP) durchgeführt.  
15 Die Bewertung der herbiziden Aktivität und Phytotoxizität  
erfolgt gemäß Versuch 1. Die Ergebnisse sind in Tabelle III  
zusammengefaßt.

20

25

30

35

1 Tabelle III

5 Verbin- dung Nr.	Aufwand- menge g/100 m <sup>2</sup>	Phytotoxizität	Herbizide Aktivität		
			Hühner- hirse	Rotala indica	See- simse
16	10	0	3	4	3
	20	0	4	5	3
	30	0	5	5	5
17	10	0	4	5	3
	20	0	4	5	4
	30	0	5	5	5
18	10	0	3	4	2
	20	0	4	4	4
	30	0	5	5	4
19	10	0	5	5	4
	20	0	5	5	4
	30	0	5	5	5
20	10	0	4	4	3
	20	0	5	5	3
	30	0	5	5	4
21	10	0	3	4	3
	20	0	4	4	3
	30	0	5	5	4
22	10	0	3	5	3
	20	0	5	5	4
	30	0	5	5	5
23	10	0	3	5	3
	20	0	5	5	4
	30	0	5	5	4
24	10	0	5	5	4
	20	0	5	5	5
	30	0	5	5	5

909848/0868

ORIGINAL INSPECTED

2921002

1 5 10 15 20 25 30 35	Verbin- dung Nr.	Aufwand- menge g/100 m <sup>2</sup>	Phytotoxizität	Herbizide Aktivität		
				Hühner- hirse	Rotala indica	See- simse
25	25	10	0	5	5	4
		20	0	5	5	5
		30	0	5	5	5
26	26	10	0	4	5	4
		20	0	5	5	4
		30	0	5	5	5
27	27	10	0	5	5	4
		20	0	5	5	5
		30	0	5	5	5
28	28	10	0	2	4	2
		20	0	4	4	2
		30	0	5	5	4
29	29	10	0	4	5	4
		20	0	5	5	4
		30	0	5	5	5
30	30	10	0	2	4	0
		20	0	4	5	3
		30	0	5	5	4
31	31	10	0	3	4	2
		20	0	4	5	4
		30	0	5	5	4
32	32	10	0	4	4	3
		20	0	4	5	4
		30	0	5	5	4
33	33	10	0	3	4	3
		20	0	5	5	3
		30	0	5	5	5
34	34	10	0	3	4	3
		20	0	4	4	3
		30	0	5	5	4

909848/0868

2921002

Verbin- dung Nr.	Aufwand- menge g/100 m <sup>2</sup>	Phytotoxizität	Herbizide Aktivität		
			Hühner- hirse	Rotala indica	See- simse
35	10	0	1	3	0
	20	0	4	4	1
	30	0	4	5	4
36	10	0	2	2	0
	20	0	3	4	1
	30	0	4	5	3
CNP	10	0	3	4	0
	20	0	4	4	1
	30	1	5	5	4
unbehan- delt	-	0	0	0	0

20

25

30

35

909848 / 0868

1    Versuch 3; Blattbehandlung

Blumentöpfe aus Polyäthylen werden mit düngemittelhaltiger Erde gefüllt. Sodann werden die Samen von Hühnerhirse, Bluthirse und Rettich in die Blumentöpfe ausgesät. Nach dem Auf-  
5 laufen der Pflanzen werden Emulsionen der Verbindungen der Erfindung in der angegebenen Konzentration auf die Blätter in einer Menge von 10 Liter pro 100 m<sup>2</sup> mit einer Spritz-  
pistole versprüht. Im Falle von Hühnerhirse und Bluthirse wird das Herbizid im zwei- bis dreiblättrigen Stadium ver-  
10 sprüht, im Falle von Rettich im ersten echten Blattstadium. Nach 15 Tagen wird die herbizide Aktivität bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefaßt.

Zum Vergleich wird der Versuch auch mit dem bekannten Herbi-  
15 zid 3,4-Dichlorpropionanilid (Propanil) durchgeführt.

20

25

30

35

Tabelle IV

Verbin- dung Nr.	Konzentration (%)	Herbizide Aktivität		
		Hühner- hirse	Blut- hirse	Rettich
1	0.125	4	4	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
2	0.125	5	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
3	0.125	4	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
4	0.125	4	4	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
5	0.125	5	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
6	0.125	3	4	4
	0.25	4	4	5
	0.5	5	5	5
7	0.125	4	4	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
8	0.125	4	4	4
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
9	0.125	4	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5

1

5

10

15

20

25

30

35

Verbin- dung Nr.	Konzentration (%)	Herbizide Aktivität		
		Hühner- hirse	Blut- hirse	Rettich
10	0.125	5	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
11	0.125	4	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
12	0.125	5	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
13	0.125	5	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
14	0.125	4	4	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
15	0.125	5	5	5
	0.25	5	5	5
	0.5	5	5	5
24	0.125	2	3	3
	0.25	4	4	5
	0.5	5	5	5
25	0.125	1	3	4
	0.25	4	4	4
	0.5	5	5	5
Propanil	0.125	3	4	3
	0.25	4	5	4
	0.5	5	5	4
unbehan- delt	-	0	0	0